

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-248325
(P2002-248325A)

(43)公開日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(51)Int.Cl.⁷

B 0 1 D 65/06

識別記号

F I

B 0 1 D 65/06

ページ* (参考)

4 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-52024(P2001-52024)

(22)出願日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 飯島 蒼仁

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式
会社内

(72)発明者 松尾 育朗

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式
会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分離膜の洗浄方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、井戸水、河川水、湖沼水、海水などの天然水、および工業排水、家庭排水、さらにはこれら天然水や排水を凝集沈殿法、凝集ろ過法、加圧浮上法などの方法で浄化処理した水などを原水として、分離膜が取り付けられている装置への悪影響がなく、目詰まりを生じた分離膜を、効果的に透水機能を回復させる洗浄方法を提供する。

【解決手段】 分離膜の洗浄方法において、硝酸、硫酸又はこれらの混合物と、有機酸を含有する薬液を用いて洗浄する。さらには、上記の有機酸がシュウ酸、クエン酸又はこれらの混合物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸、硫酸又はこれらの混合物と、有機酸を含有する薬液を用いて洗浄することを特徴とする分離膜の洗浄方法。

【請求項2】 有機酸がシュウ酸、クエン酸又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載の分離膜の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水浄化システムに用いられる分離膜の洗浄方法に関し特定の薬液液に分離膜を接触させることにより、分離膜に付着した目詰まり物質を除去し、分離膜の機能を回復させる分離膜の洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】種々の原水のろ過に用いられる分離膜は、ろ過精度に優れること、設置スペースが少なく済むこと、運転管理が容易であることなどの理由から、各種のろ過装置に用いられている。しかし、ろ過の継続に伴い分離膜に付着した目詰まり物質が、表面の孔を閉塞するため徐々にろ過性能が低下し、ついにはろ過できなくなってしまう。そこで、ろ過性能を維持するための分離膜の洗浄方法として特開平10-118471号公報に開示されている塩酸と有機酸を含有する液体を用いる洗浄方法などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般的に井戸水、河川水、湖沼水、海水などの天然水、および工業排水、家庭排水、さらにはこれら天然水や排水を凝集沈殿法、凝集ろ過法、加圧浮上法などの方法で浄化処理した水などのろ過に用いられる分離膜に目詰まりする物質は、有機物と無機物からなる。従来から知られている次亜塩素酸ナトリウム添加水やオゾン水による洗浄では、有機物を酸化することにより目詰まりを除く、即ち有機物に対しては洗浄効果はみられるが、溶解出来ない無機物に対しては洗浄効果はなく、従って、長期にわたって使用するとろ過水量は次第に低下するという問題があった。

【0004】無機物を多く含む水として、主に井戸水が考えられるが河川水、湖沼水、海水などの天然水、および工業排水、家庭排水、さらにはこれら天然水や排水を凝集沈殿法、凝集ろ過法、加圧浮上法などの方法で浄化処理した水に関しても微量な無機物を含み分離膜に目詰まり物質として分離膜機能を阻害し得る場合が多い。また、除鉄及び除マンガンなどの除無機物を行うことを分離膜の使用目的としている場合、例えば原水中の無機物イオンに次亜塩素酸ナトリウムを添加し積極的に酸化物を析出させ分離膜でろ過するなど、膜表面及び膜内部に酸化物が付着する場合は特に分離膜機能に及ぼす悪影響が大きい場合がある。

【0005】しかし、このような用途に使用した膜モジュ

ールについても、無機酸と有機酸を混合した薬液を使用した洗浄や、これらの薬液以外も含めた段階的な洗浄などにより、効果的に透水機能を回復できることがわかってきた。その際に使用する無機酸は、効果、取り扱い性、悪影響を伴う副作用などを考慮して選定する必要がある。例えば、特開平10-118471号公報に開示されているように無機酸として塩酸を実用レベル程度の濃度で使用した場合、分離膜が取り付けられている装置の金属部分やその溶接部分に腐食が生じるという問題がある。本発明は、分離膜が取り付けられている装置への悪影響がなく、目詰まりを生じた分離膜を、効果的に透水機能を回復させる洗浄方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するため分離膜の洗浄方法について鋭意検討した結果、以下の発明を完成するに至った。すなわち、本発明は(1)硝酸、硫酸又はこれらの混合物と、有機酸を含有する薬液を用いて洗浄することを特徴とする分離膜の洗浄方法、(2)有機酸がシュウ酸、クエン酸又はこれらの混合物であることを特徴とする上記(1)の分離膜の洗浄方法、に関する。本発明について、以下具体的に説明する。

【0007】本発明に用いられる分離膜は形状としては、中空糸状、平膜状、ブリーツ状、スパイラル状、チューブラー状など制限はないが、単位体積当たりの膜面積が大きくとれる中空糸状が好ましい。本発明の分離膜の洗浄方法において、薬液の分離膜への接触方法は膜の断面方向に薬液を通過させてもよいし、あるいは通過させなくてもよい。膜の断面方向に薬液を通過させる場合、通過の方向は原水側膜面からでも、ろ過側膜面からでもよい。本発明でいう薬液とは硝酸、硫酸、またはこれらの混合物と有機酸とを含む水溶液をいう。

【0008】より具体的な本発明の分離膜の洗浄方法は、原水側から薬液を供給し全量ろ過させて洗浄する方法(全量ろ過洗浄)、原水側を薬液を循環させて洗浄する方法、この時、ろ過しながら(循環ろ過洗浄)でも、ろ過せずに(循環非透過洗浄)でもどちらでもよい、薬液を膜モジュール内に満たし所定時間浸漬する方法(浸漬洗浄)、ろ過側から薬液を逆流洗浄する方法(逆流洗浄)、ろ過側から逆流させた薬液を膜モジュール内に溜め所定時間浸漬する洗浄(逆流浸漬洗浄)など各々単独および複数による組み合わせや、各々の洗浄と同時に原水側に空気を導入する洗浄(同時空気洗浄)、あるいは各々の洗浄に引き続いて原水側に空気を導入する洗浄などがある。

【0009】膜材質については、実用レベルで酸により劣化しない分離膜なら特に制限はないが、ポリアクリロニトリル膜、ポリフッ化ビニリデン膜、ポリエチレン膜、ポリスルホン膜、ポリプロピレン膜を使用すれば好

ましい。孔径については、特に制限はないが、例えば逆浸透膜、NF膜、限外ろ過(UF)膜、精密ろ過(MF)膜が好ましく、平均孔径が $1\mu\text{m}$ 以下の膜の場合、特にその効果大きい。ろ過方式としては、全量ろ過方式でもクロスフローろ過方式でも特に制限はない。

【0010】また、加圧ろ過方式でも陰圧ろ過方式でも特に制限はない。膜面積当たりの設定流量に関しても特に制限はない。本発明に用いられる原水は、井戸水、河川水、湖沼水、海水などの天然水、および工業排水、家庭排水、さらにはこれら天然水や排水を凝集沈殿法、凝集ろ過法、加圧浮上法などの方法で浄化処理した水などである。除鉄及び除マンガンなどの無機物を除くことを分離膜の使用目的としている場合、例えば原水中の無機物イオンに次亜塩素酸ナトリウムを添加し積極的に酸化物を析出させ分離膜でろ過させるなど、膜面及び膜内部に酸化物が付着している場合は特に本発明の分離膜の洗浄方法は良好な効果が得られる。

【0011】有機酸の鉄やマンガンに対する洗浄力は既知である。また、硝酸、硫酸、塩酸などの無機酸の鉄やマンガンに対する洗浄力も既知である。しかし、通常の用水処理の場合、目詰まり物質が鉄やマンガンのみである可能性は皆無であり、通常例えばカルシウムやアルミニウムあるいはケイ素などが混在する。このような場合、有機酸のみで洗浄を行うと、カルシウムやアルミニウムあるいはケイ素は、有機酸と不溶性の塩を形成し、いっそう閉塞が促進される。しかし、無機酸と有機酸を混合することによって、無機酸が、これらの不溶性の塩を溶解し、顕著に洗浄効果が発現すると考えられる。

【0012】また、無機物系凝集剤などを使用した凝集沈殿法などの方法で浄化処理した水を原水とした場合も本発明の分離膜の洗浄方法は良好な効果が得られる。分離膜の洗浄方法において、使用する薬液に含まれる硝酸、硫酸又はこれらの混合物濃度は、使用原水およびろ過流束などにより設定濃度は異なるため特に制限はない。しかし、分離膜および付随する部材、装置などの耐久性がある限り、硝酸、硫酸又はこれらの混合物濃度は、高濃度であることが可能である。濃硫酸、濃硝酸は好ましくない。又、種々の原水のろ過に用いられた分離膜の洗浄効果があらわれる最低限の低濃度まで可能である。好ましくは、 0.001 重量%～ 15 重量%である。本発明でいう重量%とは純分換算での濃度をいう。また、原水中のカルシウム濃度が高い場合は硝酸濃度を高くすることが好ましい。

【0013】分離膜の洗浄方法において、使用する薬液に含まれる有機酸であるシュウ酸、クエン酸又はこれらの混合物のそれぞれの濃度は、使用原水およびろ過流束などにより使用濃度は異なるため特に制限はない。しかし、分離膜および付随する部材、装置などの耐久性がある限り、有機酸の濃度は高濃度であることが可能である。又、種々の原水のろ過に用いられた分離膜の洗浄効果が

あらわれる最低限の低濃度まで可能である。好ましくは、 0.001 重量%～ 5 重量%である。また、硝酸、硫酸又はこれらの混合物と、有機酸の混合比率は、原水中の鉄、マンガン、および形成される不溶性塩の各濃度の比率によるが、 1 対 100 から 100 対 1 の比率が好ましく、 1 対 3 から 3 対 1 の比率がより好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】次に、実施例および比較例によって本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0015】

【実施例1】原水として、濁度が 1 度以下、水温が 18°C 、上水試験方法により鉄濃度が $0.1\text{mg}/\text{リットル}$ 、マンガン濃度が $0.1\text{mg}/\text{リットル}$ 以下、アルミニウム濃度が $0.1\text{mg}/\text{リットル}$ 、カルシウム濃度が $60\text{mg}/\text{リットル}$ と確認された井戸水に 5ppm の次亜塩素酸ナトリウムを常時添加したものを用いた。分離膜モジュールとして、旭化成(株)社製の分画分子量 $13,000$ の外径/内径= $1.4/0.8\text{mm}$ φのポリアクリロニトリル(PAN)製の中空糸状限外ろ過(UF)膜を 2m 長、 5 インチ径のPVC(ポリ塩化ビニル)ケーシングに納めた外圧式モジュールを用いた。当該モジュールの膜面積は 41m^2 である。

【0016】ろ過は一定のろ過流束を維持する定流量ろ過とし、ろ過水量と循環水量の比を 2 対 1 としたクロスフロー方式で行った。運転条件は、毎時 2m^3 の設定ろ過流量でろ過を 29 分間行ったら、薬液として、硝酸を 0.5 重量%、シュウ酸を 0.5 重量%になるように濃度調製した混合水溶液による逆流洗浄を 30 秒間行い、続けてろ過水による逆流洗浄を 30 秒間行うという操作を繰り返し、 24 時間毎に毎時 5Nm^3 の空気によるエアバブリングを 3 分間行ったら。

【0017】上記運転条件で 6 ヶ月間運転した。運転中の分離膜モジュール平均ろ過圧から換算し、膜ろ過能力を求めた。運転開始時の膜ろ過能力を 100% としたとき、 6 ヶ月後の膜ろ過能力は 95% を保持していた。その際、分離膜モジュールが取り付けられている装置に腐食などのトラブルは見受けられなかった。

【0018】

【比較例1】実施例1において、逆流洗浄時の薬液を硝酸を 0.5 重量%になるように濃度調製した水溶液にした以外は実施例1と同様に運転を行った。その運転条件で 6 ヶ月間運転した。運転中の分離膜モジュール平均ろ過圧から換算し、膜ろ過能力を求めた。運転開始時の膜ろ過能力を 100% としたとき、 6 ヶ月後の膜ろ過能力は 51% と除々に能力低下がおこった。その際、分離膜モジュールが取り付けられている装置に腐食などのトラブルは見受けられなかった。

【0019】

【比較例2】実施例1において、逆流洗浄時の薬液をシ

シュウ酸を0.5重量%になるように濃度調製した水溶液にした以外は実施例1と同様に運転を行った。その運転条件で6ヶ月間運転した。運転中の分離膜モジュール平均ろ過圧から換算し、膜ろ過能力を求めた。運転開始時の膜ろ過能力を100%としたとき、6ヶ月後の膜ろ過能力は62%と徐々に能力低下がおこった。その際、分離膜モジュールが取り付けられている装置に腐食などのトラブルは見受けられなかった。

【0020】

【比較例3】実施例1において、逆流洗浄時の薬液を塩酸を0.5重量%、シュウ酸を0.5重量%になるように濃度調製した混合水溶液にした以外は実施例1と同様に運転を行った。その運転条件で6ヶ月間運転した。運転中の分離膜モジュール平均ろ過圧から換算し、膜ろ過能力を求めた。運転開始時の膜ろ過能力を100%としたとき、6ヶ月後の膜ろ過能力は93%を保持していた。その際、分離膜モジュールが取り付けられている装置のステンレス製配管の溶接部に腐食による漏洩が確認された。

【0021】

【実施例2】実施例1において、運転条件を変更し、毎時2m³の設定ろ過流量でろ過を29分間行った後、薬液として、硝酸を0.2重量%、クエン酸を0.2重量%になるように濃度調製した混合水溶液による逆流洗浄と同時に原水側に空気泡を導入する洗浄（逆流同時空気洗浄）を30秒間行い、続けてろ過水による逆流同時空気洗浄を30秒間行うという操作を繰り返し、4ヶ月毎に薬液として、硝酸を2重量%、クエン酸を2重量%になるように濃度調製した混合水溶液による循環ろ過洗浄を1時間行い、続けて純水による循環ろ過洗浄を1時間行った。

【0022】その運転条件で12ヶ月間運転した。運転中の分離膜モジュール平均ろ過圧から換算し、膜ろ過能力を求めた。運転開始時の膜ろ過能力を100%としたとき、12ヶ月後（循環ろ過洗浄前）の膜ろ過能力は98%を保持していた。その際、分離膜モジュールが取り付けられている装置に腐食などのトラブルは見受けられなかった。

【0023】

【実施例3】実施例1において、分離膜モジュールを変更して、分離膜モジュールとして、旭化成（株）社製の平均孔径0.1μmの外径/内径=1.3/0.7mmφのポリフッ化ビニリデン（PVDF）製の中空糸状精密ろ過（MF）膜を2m長、6インチ径のPVC（ポリ塩化ビニル）ケーシングに納めた外圧式モジュールを用いた。当該モジュールの膜面積は50m²である。

【0024】運転条件を変更し、毎時7m³の設定ろ過流量でろ過を29分間行った後、薬液として、硝酸を0.2重量%、シュウ酸を0.2重量%になるように濃度調製した混合水溶液による逆流同時空気洗浄を30秒

間行い、続けてろ過水による逆流同時空気洗浄を30秒間行うという操作を繰り返し、4ヶ月毎に薬液として、硝酸を2重量%、シュウ酸を2重量%になるように濃度調製した混合水溶液による浸漬洗浄と同時に原水側に空気泡を導入する洗浄（浸漬同時空気洗浄）を2時間行い、続けて純水による循環ろ過洗浄を1時間行った。

【0025】その運転条件で12ヶ月間運転した。運転中の分離膜モジュール平均ろ過圧から換算し、膜ろ過能力を求めた。運転開始時の膜ろ過能力を100%としたとき、12ヶ月後（浸漬同時空気洗浄前）の膜ろ過能力は96%を保持していた。その際、分離膜モジュールが取り付けられている装置に腐食などのトラブルは見受けられなかった。

【0026】

【実施例4】実施例3において、原水を変更して、濁度が3度、水温が22℃、上水試験方法により鉄濃度が0.13mg/リットル、マンガン濃度が0.1mg/リットル以下、アルミニウム濃度が0.18mg/リットル、カルシウム濃度が13mg/リットルと確認された河川水を用いた。運転条件を変更し、毎時6m³の設定ろ過流量でろ過を29分間行った後、薬液として、硝酸を0.2重量%、硫酸を0.2重量%、シュウ酸を0.2重量%になるように濃度調製した混合水溶液による逆流同時空気洗浄を30秒間行い、続けてろ過水による逆流同時空気洗浄を30秒間行うという操作を繰り返し、6ヶ月毎に薬液として、硝酸を2重量%、硫酸を2重量%、シュウ酸を2重量%になるように濃度調製した混合水溶液による逆流浸漬洗浄を2時間行い、続けて純水による循環ろ過洗浄を1時間行った。

【0027】その運転条件で12ヶ月間運転した。運転中の分離膜モジュール平均ろ過圧から換算し、膜ろ過能力を求めた。運転開始時の膜ろ過能力を100%としたとき、12ヶ月後（逆流浸漬洗浄前）の膜ろ過能力は94%を保持していた。その際、分離膜モジュールが取り付けられている装置に腐食などのトラブルは見受けられなかった。

【0028】

【実施例5】実施例4において、運転条件を変更し、毎時6m³の設定ろ過流量でろ過を29分間行った後、薬液として、硝酸を0.2重量%、クエン酸を0.1重量%、シュウ酸を0.2重量%になるように濃度調製した混合水溶液による逆流同時空気洗浄を30秒間行い、続けてろ過水による逆流同時空気洗浄を30秒間行うという操作を繰り返し、6ヶ月毎に薬液として、硝酸を3重量%、クエン酸を1重量%、シュウ酸を1重量%になるように濃度調製した混合水溶液による浸漬洗浄を2時間行い、続けて純水による循環ろ過洗浄を1時間行った。

【0029】その運転条件で12ヶ月間運転した。運転中の分離膜モジュール平均ろ過圧から換算し、膜ろ過能力を求めた。運転開始時の膜ろ過能力を100%とした

とき、12ヶ月後（浸漬洗浄前）の膜ろ過能力は96%を保持していた。その際、分離膜モジュールが取り付けられている装置に腐食などのトラブルは見受けられなかった。

【0030】

【実施例6】実施例4において、運転条件を変更し、毎時6m³の設定ろ過流量でろ過を29分間行った後、薬液として、硫酸を0.2重量%、クエン酸を0.2重量%になるように濃度調製した混合水溶液による逆流同時空気洗浄を30秒間行い、続けてろ過水による逆流同時空気洗浄を30秒間行うという操作を繰り返し、6ヶ月毎に薬液として、硫酸を2重量%、クエン酸を2重量%になるように濃度調製した混合水溶液による循環ろ過洗浄を2時間行い、続けて純水による循環ろ過洗浄を1時間行った。

【0031】その運転条件で12ヶ月間運転した。運転中の分離膜モジュール平均ろ過圧から換算し、膜ろ過能力を求めた。運転開始時の膜ろ過能力を100%としたとき、12ヶ月後（循環ろ過洗浄前）の膜ろ過能力は98%を保持していた。その際、分離膜モジュールが取り付けられている装置に腐食などのトラブルは見受けられなかった。

【0032】

-【発明の効果】本発明によれば、目詰まりを生じた分離膜を効果的に洗浄を行う事ができ、この結果、長期間にわたって高い膜ろ過能力を保持することが可能であり、カルシウムやアルミニウムあるいはケイ素を含む水を用いても効果があり、さらには、分離膜が取り付けられている装置の金属部分やその溶接部分に腐食が生じるという問題が解決できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA03 GA06 GA07 HA01 HA21
HA41 HA61 HA71 KA33 KC16
KD11 KD15 KD16 MA01 MA02
MA03 MA04 MC22 MC39 MC62
PA01 PB03 PB04 PB08 PB23
PB27
